

## Toner for electrostatic image development containing polyolefin resin having cyclic structure

**Patent number:** CN1242085  
**Publication date:** 2000-01-19  
**Inventor:** TOSHIMI NISHIOKA (DE); JUNICHI FUKUZAWA (DE); TORU NAKAMURA (DE)  
**Applicant:** TICONA GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08; G03G9/12  
- **european:** G03G9/087B1; G03G9/087F3  
**Application number:** CN19971081028 19971225  
**Priority number(s):** JP19960348546 19961226

**Also published as:**

- EP0978766 (A1)
- WO9829783 (A1)
- JP2000284528 (A)
- CA2277177 (A1)
- EP0978766 (B1)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1242085

Abstract of correspondent: **EP0978766**

A toner for electrostatic image development which has a wide nonoffset temperature range sufficient for practical use and can attain sufficient fixability even in high-speed copying. The toner comprises mainly a binder resin, a colorant, a functional additive, and a charge control agent. The binder resin comprises one or more polyolefin resins which have cyclic structures and consist of a resin or resin fraction having a number-average molecular weights ( $M_n$ ) smaller than 7,500 as measured by GPC and another resin or resin fraction having a GPC number-average molecular weight of 7,500 or higher. In the polyolefin resin having a cyclic structure, the content of a resin or resin fraction having an intrinsic viscosity (i.v.) of 0.25 dl/g or higher, a GPC number-average molecular weight ( $M_n$ ) of 7,500 or higher, and a GPC weight-average molecular weight ( $M_w$ ) of 15,000 or higher is lower than 50 wt.% based on the whole binder resin.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>7</sup>

G03G 9/087

G03G 9/08 G03G 9/12

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97181028.1

[43]公开日 2000年1月19日

[11]公开号 CN 1242085A

[22]申请日 1997.12.25 [21]申请号 97181028.1

[30]优先权

[32]1996.12.26 [33]JP [31]348546/96

[86]国际申请 PCT/JP97/04848 1997.12.25

[87]国际公布 WO98/29783 日 1998.7.9

[85]进入国家阶段日期 1999.6.25

[71]申请人 提克纳有限公司

地址 联邦德国凯尔斯特巴赫

[72]发明人 西冈寿己 福泽纯一 中村敏  
法元琢也 荒井雅之 新井智 F·奥桑  
T·威尔迈斯特 H-T·兰德[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 陈季壮

权利要求书2页 说明书17页 附图页数0页

[54]发明名称 含有环状结构聚烯烃树脂的用于静电图像  
显影的调色剂

[57]摘要

一种用于静电图象显影的调色剂，所说的调色剂包括粘合剂、着色剂、功能赋予剂和电荷控制剂，其中所说的粘合剂至少含环状结构的聚烯烃，所说的聚烯烃树脂是由GPC测定的数均分子量(Mn)低于7,500的树脂或树脂级分和数均分子量7,500或更高的树脂或树脂级分组成，在所说的环状结构的聚烯烃树脂中，特性粘度(i.v.)0.25分升/克或更高、由GPC测定的数均分子量(Mn)7,500或更高和重均分子量(Mw)15,000或更高的树脂或树脂级分含于占整个粘合剂树脂不到50%重量的部分中。

ISSN 1000-8427 4

## 权利要求书

1. 一种用于静电图象显影的调色剂，所说的调色剂包括粘合剂树脂、着色剂、功能赋予剂和电荷控制剂，其中所说的粘合剂树脂至少含环状结构的聚烯烃树脂，所说的环状结构的聚烯烃树脂由用 GPC 法测定的数均分子量 ( $M_n$ ) 低于 7,500 的树脂或树脂级分和数均分子量 7,500 或更高的树脂或树脂级分组成，在环状结构的聚烯烃树脂中，特性粘度 (i. v.) 0.25 分升/克或更高、用 GPC 测定的数均分子量 ( $M_n$ ) 为 7,500 或更高和重均分子量 ( $M_w$ ) 15,000 或更高的树脂或树脂级分以整个粘合剂树脂为基准，其比例低于 50% 重量。
2. 权利要求 1 的用于静电图象显影的调色剂，其中所说的粘合剂树脂是由 1-100 重量份的环状结构的聚烯烃和 99-0 重量份的包括聚酯树脂、环氧树脂、聚烯烃树脂、醋酸乙烯树脂、醋酸乙烯共聚物树脂、苯乙烯-丙烯酸酯树脂和其它丙烯酸酯树脂、或上述聚合物的任一杂化聚合物或混合物中的一种的其它树脂组成。
3. 权利要求 1 或 2 的用于静电图象显影的调色剂，其中所说的环状结构的聚烯烃树脂至少有一个极性官能团。
4. 权利要求 3 的用于静电图象显影的调色剂，其中所说的环状结构的聚烯烃树脂至少有一个选自羧基、羟基和氨基的极性官能团。
5. 权利要求 1-4 任一的用于静电图象显影的调色剂，其中所说的环状结构的聚烯烃树脂是离聚物。
6. 权利要求 1-4 的任一的用于静电图象显影的调色剂，其中所说的环状结构的聚烯烃树脂有交联结构。
7. 权利要求 6 的用于静电图象显影的调色剂，其中所说的环状结构的聚烯烃树脂有由二烯、酯、酰胺、硫化物或醚交联的结构。
8. 权利要求 1-7 任一的用于静电图象显影的调色剂，其中至少一种极性蜡用作功能赋予剂。
9. 权利要求 8 的用于静电图象显影的调色剂，其中至少一种选自酰胺蜡、巴西棕榈蜡、高级脂肪酸及其酯、高级脂肪酸的金属皂、部

分皂化的高级脂肪酸酯或高级脂肪醇的极性蜡用作功能赋予剂。

10. 权利要求 1-7 任一用于静电图象显影的调色剂，其中至少有一个种非极性蜡用作功能赋予剂。

11. 权利要求 10 的用于静电图象显影的调色剂，其中至少有一种选自聚烯烃蜡或石蜡的非极性蜡用作功能赋予剂。

12. 权利要求 1-11 任一用于静电图象显影的调色剂，其中构成所说的粘合剂树脂的所说的环状结构聚烯烃树脂含由 GPC 测定的由数均分子量表示的低于 7,500、7,500 或更高但低于 25,000 以及 25,000 或更高的三种或更多的分子量范围的树脂或树脂级分。

13. 含 30%-50%重量的无水聚合系统和 50%-70%重量的电解溶液的无水液体系统，其中无水聚合系统含 0.5%-5%重量的电荷控制剂、1%-10%重量的蜡、0.1%-2%重量的气溶胶硅石、1-10%重量的颜料和 85%-95%重量的粘合剂树脂。

14. 含 30%-50%重量的混合物和 50%-70%重量的电解溶液的液体调色剂，其中的混合物含 0.5-1.5%重量的碳黑、0.5%-1.5%重量的电荷控制剂以及 85-95%重量的粘合剂树脂。

## 说 明 书

### 含有环状结构聚烯烃树脂的用于静电图像显影的调色剂

本发明涉及用于静电图象显影的调色剂。尤其是，本发明涉及干的单组分磁性调色剂、干的单组分的非磁性调色剂、干的双组分调色剂、干的聚合的调色剂、干的液体调色剂或液体调色剂，这些调色剂当定影时能生成抗失效调色剂效应优秀的并可生成充分定影的高透明的清晰图象。

本发明还涉及可用于复印机、打印机、传真机、彩色复印机、激光彩色复印机、彩色激光打印机和电子照相高速印刷机的上述调色剂。

由于广泛的办公室自动化，静电图象显影复印机和印刷机正在日益普及。因此对高度透明和充分定影的高品质或清晰的复印图象需求正在增长。

在这些情况下，我们在日本专利申请 354063/95（1995 年 12 月 29 日提出申请）中，（当本申请提出时，这篇专利对公众尚不是未决公开的），提到下面的效果：“通过使用具有环状结构的聚烯烃树脂作为调色剂的粘合剂树脂用于热辊定影型静电图象显影复印机和印刷机，以及在整个粘合剂树脂中加入低于 50%重量的高粘度聚烯烃树脂，可以解决或减少有关问题。结果，可以得到定影优秀、透明和抗失效调色剂效应清晰的高质量的复印的图象。特别是当将此树脂用于彩色调色剂时，其特点会显露出来。”

但是，这前一发明是有缺点的，它难以得到适用于实际使用的足够宽的无偏移温度范围，在甚至更高的复印速度下几乎达不到足够的定影性质以满足用户的要求。

可以使用各种定影方法将调色剂图象定影于普通纸或 OHP 薄膜上，如热辊定影、热带定影、压力定影、辐射热定影或闪光定影。近年来，日益要求以“能星限制”（ENERGYSTAR RESTRICTION）表示的

节能法。对在低温和低压下调色剂定影的要求更加强烈。在日本专利申请 354063/95 中叙述的传统的苯乙烯-丙烯酸酯树脂和聚酯树脂或具有环状结构的聚烯烃树脂不能满足在比现在水平更低的温度和压力的要求。这些树脂的热性能的改进则会使调色剂的储存稳定性恶化。在表 1 中示出静电荷显影复印机和打印机调色剂的一般配方。

表 1 调色剂的一般配方 (单位: %重量)

	粘合剂树脂	着色剂	电荷控制剂	功能赋予剂	磁粉	溶剂
干的双组分调色剂	50-100	0-20	0-10	0-20	-	-
干的非磁单组分调色剂	50-100	0-20	0-10	0-20	-	-
干的磁性单组分调色剂	0-100	0-20	0-10	0-20	0-60	-
干的聚合的调色剂	50-100	0-20	0-10	0-20	-	-
液体无水调色剂	15-5	0-10	0-5	0-10	-	50-70
液体调色剂	15-50	0-10	0-5	0-10	-	50-70

本发明的目的是提供干的双组分、干的非磁性单组分、干的磁性单组分、无水聚合的、无水液体或液体调色剂显影剂，这些显影剂可显示由日本专利申请 354063/95 中达到的效果，提出实用的足够宽的无偏移的温度范围，即使在高速复印下也可以达到足够的定影性质，得到高品质图象，即在静电图象显影复印机或印刷机得到定影良好、高度透明的清晰图象。

上述目的通过使用一种粘合剂树脂作为调色剂的粘合剂树脂而达到。该粘合剂树脂至少含具有环状结构的聚烯烃树脂，此种树脂包括数均分子量 (Mn) 低于 7,500 (由 GPC 测定) 的树脂或树脂级分以及包括数均分子量为 7,500 或更高的树脂或树脂部分，其中在所说的具有环状结构的聚烯烃树脂中，特性粘度 (i. v.) 为 0.25 分升/克或更

高，热变形温度（HDT）（由 DIN 53461-B 方法测定）为 70°C 或更高，数均分子量 ( $M_n$ ) 为 7,500 或更高以及重均分子量为 ( $M_w$ ) 为 15,000（由 GPC 法测定）的树脂或树脂部分以整个粘合剂树脂为基准，其比例低于 50%重量。

因此本发明涉及静电图象显影用的调合剂，此调色剂主要由粘合剂树脂、着色剂、功能赋予剂（一般，蜡作为脱模剂）以及电荷控制剂组成。粘合剂树脂至少含上述的具有环状结构的聚烯烃树脂，聚烯烃树脂满足上述条件。

这里使用的具有环状结构的聚烯烃树脂是，例如  $\alpha$ -烯烃（广泛地讲，为无环烯烃）如乙烯、丙烯和/或丁烯同具有至少一个双键的单环和/或多环化合物如环己烯或降冰片烯、四环十二烯（TCD）和二环戊二烯（DCPD）的共聚物，此共聚物是无色透明的，高度透光。这种具有环状结构的聚烯烃是例如通过使用金属茂催化剂或齐格勒催化剂和复分解催化剂进行聚合而打开双键和开环聚合反应而制得。

合成具有环状结构的聚烯烃的实例公开于 JP-A-339327/93、JP-A-9223/93、JP-A-271628/94、EP-A-203799、EP-A-407870、EP-A-283164、EP-A-156464 和 JP-A-253315/95。

按照这些实例，通过在温度 -78°C-150°C，优选为 20°C-80°C 和压力 0.01-64 巴下和在包括至少一种含锆或铪的金属茂催化剂同辅助催化剂如铝氧烷存在下任选聚合一种无环烯烃同至少一种环烯烃单体得到聚烯烃树脂。其它的有用的聚合物在 EP-A-317262 中有过讨论。氢化的聚合物和苯乙烯和二环戊二烯的共聚物也是有用的。

当溶解于惰性烃如脂肪烃或芳香烃时，则金属茂被活化。因此，将金属茂催化剂例如溶于甲苯，以便在溶剂中初步活化和反应。

COC 的重要性质是软化点、熔点、粘度、介电性质、抗偏移窗 (anti-off set-window) 和透明性。可以通过选择单体/共聚物的比值、共聚单体在共聚物中的比值、分子量、分子量分布、杂化聚合物、共混物和添加剂方便地调节这些性质。

用于反应的无环烯烃和环烯烃摩尔比可以根据具有环状结构的目

标聚烯烃而广泛变化。这一比值优选调节成 50:1-1:50，更优选为 20:1-1:20。

当反应中加入的聚合物成分共有两个，即作为无环聚烯烃的乙烯和作为环烯烃的降冰片烯时，作为反应产物的环状聚烯烃树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 受到其加料比的显著影响。当降冰片烯比例增加时， $T_g$  也常升高。例如，当装入的降冰片烯比例为约 60%重量时， $T_g$  约为 60-70°C。

物理性质，如数均分子量可由文献知道的方式加以控制。

用于本发明的具有环状结构的无色透明高度透光的聚烯烃可以是由 GPC 测定的数均分子量低于 7,500，优选为 1,000-低于 7,500，更优选为 3,000-低于 7,500，由 GPC 测定的重均分子量低于 15,000，优选为 1,000-低于 15,000，更优选为 4,000-低于 15,000，特性粘度 (i. v.) 为低于 0.25 分升/克， $T_g$  优选为低于 70°C 的低粘度的树脂和具有由 GPC 测定的数均分子量 7,500 或更多高，优选为 7,500-50,000，由 GPC 法测定的重均分子量为 15,000 或更高，优选为 50,000-500,000，i. v. 为 0.25 分升/克或更高的高粘度树脂组成的混合物。或者，聚烯烃树脂可以有单峰的分子量分布，含数均分子量低于 7,500 的树脂级分和数均分子量 7,500 或更高的树脂级分。或者，聚烯烃树脂可有两个或更多的峰，其中这些峰中至少一个的树脂级分的数均分子量低于 7,500，另一峰的树脂级分的数均分子量为 7,500 或更高。如果具有环状结构的聚烯烃由不同成分的混合物组成，如具有各种的数均分子量的聚合物，则这里的树脂级分是指在混合前的各自树脂，否则，指的是由适宜的方法如 GPC 将最后的合成产品分级生成的树脂级分。如果这些树脂级分是单分散的或接近单分散的，则的 7,500 的 Mn 几乎相当 15,000 的 Mw。

具有环状结构的高分子量/低分子量的聚烯烃具有上述的数均分子量 Mn、重均分子量 Mw、特性粘度 i. v.。因此，用于测定分子量分布的分散程度的  $M_w/M_n$  低至 1-2.5，即单分散或接近单分散状态。这样，可以得到具有快速热响应和高定影强度的调色剂。这种聚烯烃树

脂不仅能在低温和低压下定影，也能对储存稳定性、抗失效调色剂效应和电稳定性如均匀的电荷分布、或衡定的电荷效率或电荷消除效率作出贡献。如果是低粘度树脂特别是单分散的或接近单分散的，则得到的调色剂显示较好的热响应特性，如瞬时熔化和凝固性能。

而且，具有环状结构的高粘度/低粘度的聚烯烃树脂是无色透明和高度透光的。例如将偶氮颜料 PERMANENT RUBIN F6B (Hoechst AG) 加到树脂中，将混合物充分捏合，然后通过加压形成片材。此片材是高度透明的。这样，树脂足可用作彩色调色剂。通过 DSC 法的测定表明，这种聚烯烃树脂熔化热很低。因此，预期这种树脂可以显著降低定影的能量消耗。

具有环状结构的高粘度的聚烯烃树脂也具有上述的性能。与低粘度聚烯烃树脂相反，它能赋予调色剂以结构粘度，这样，可改进防偏移效应，并粘合到拷贝介质如纸或薄膜上。

如果高粘度树脂的用量占整个粘合剂树脂的 50%重量或更多，则均匀的捏合性严重降低，妨碍了调色剂的操作性能。即不能得到高品质图象，即不能得到具有高定影强度和优秀的热响应的清晰图象。

本发明的静电图象显影用的调色剂至少含有环状结构聚烯烃的粘合剂树脂，其中低粘度和高粘度的聚烯烃树脂用作聚烯烃树脂。因此，无偏移温度范围包括了高温一侧和低温一侧，改进了高速拷贝定影性能，低温和低压定影性能都得到改进。

为向低温一侧拓宽无偏移温度范围，使用数均分子量低于 7,500 的低粘度聚烯烃树脂。为向高温一侧拓宽无偏移温度范围，使用数均分子量 7,500 或更高的高粘度聚烯烃树脂。为更有效地向高温一侧拓宽无偏移温度范围，优选存在具有数均分子量 20,000 或更高的高粘度聚烯烃树脂。数均分子量低于 7,500 和 7,500 或更高的环状聚烯烃的含量为每 100 份重量的粘合剂树脂每种优选为 0.5 重量份或更高，如果每种聚烯烃树脂低于 0.5 重量份，很难得到实用的广阔的无偏移温度范围。

在由数均分子量低于 7,500 的低粘度聚烯烃树脂和数均分子量

25,000 或更高的高粘度聚烯烃组成的环状结构的聚烯烃的情况下可以加入数均分子量 7,500 或更高但低于 25,000 的中等粘度的具有环状结构的聚烯烃树脂，以增加低粘度和高粘度聚烯烃树脂成分的相容性。这种加入对于连续引入无偏移范围是有效的。

换言之，粘合剂树脂至少含环状结构的聚烯烃树脂，聚烯烃树脂包括由 GPC 测定的数均分子量 ( $M_n$ ) 低于 7,500、7,500 或更多但低于 25,000 和 25,000 或更高的三种分子量范围的树脂或树脂级分也是本发明的有利的具体实施方案。构成各个分子量范围的树脂级分可以是具有可以分成上述三种以  $M_n$  表示的分子量范围级分的具有一或两个峰的分子量分布的树脂。或者，构成各个分子量范围的树脂级分可以是具有三个或更多的峰的分子量分布的树脂的混合物，在每一上述的分子量范围内至少至少有一个分子量峰。

为增加相容性，中等粘度的聚烯烃树脂或树脂级分的比例以 100 重量份的整个粘合剂树脂为基准，优选为 1 重量份或更高，更优选为 5 重量份或更高。

在本发明中，作为粘合剂树脂，使用  $M_n$  低于 7,500 和  $M_n$  为 7,500 或更多的树脂或树脂级分和其它树脂的调色剂也能实现高品质图象，即高定影强度和清晰图象。其它树脂是指聚酯树脂、环氧树脂、聚烯烃树脂、醋酸乙烯树脂、醋酸乙烯共聚物树脂、苯乙烯-丙烯酸酯树脂的其它丙烯酸酯树脂、或上述聚合物的任一的杂化聚合物或混合物中的一种。用于粘合剂树脂的环状结构的聚烯烃和其它的树脂的比例是每 100 重量份的粘合剂树脂中有 1-100，优选为 20-90，更优选为 50-90 重量份的前者，和 99-0，优选为 80-10，更优选为 50-10 重量份的后者。如果前一树脂的用量低于 1 重量份，将难以得到高品质图象。

在环状结构的聚烯烃中引入羧基，可以改进它与其它树脂的相容性和颜料的分散性。而且，可以提高对纸或薄膜、拷贝介质的粘合性，使定影能力增加。两步反应法中优选先使环状结构的聚烯烃聚合，随后引入羧基。

在树脂中引入羧基至少有两种方法。一种是用熔融的空气氧化法

(fusing air oxidation method)使在树脂末端的烷基如甲基氧化，而转变为羧基。但是，用此种方法，在已用金属茂催化剂合成的几乎没有支链环状结构的聚烯烃中难以在树脂中引入许多羧基。另一方法是将过氧化物加入到树脂中，使得到的基团同马来酸酐或其它酯或酯衍生物、酰胺和其它极性不饱和化合物反应。这种方法理论上能在树脂上引入许多羧基，但引入增加会使得到的树脂变黄，使其透明度差。如果产品限于用作调色剂，则优选引入为树脂 1-15%重量的马来酸酐。用已知的方法引入羟基或氨基也能达到相同的改进。

为了改进调色剂的定影能力，在环状结构的聚烯烃中可以引入交联结构。引入这种交联结构的方法之一是加入二烯单体如降冰片烯或环己二烯以及无环烯烃和环烯烃，然后使系统反应，从而得到具有环状结构的三元聚烯烃。用这种方法得到的树脂即使没有交联剂，末端也能显示活性。已知的化学反应如氧化、环氧化或加入交联剂以生成交联结构，可使树脂官能化。

另一种方法是在引入的羧基的环状结构的聚烯烃树脂中加入金属如锌、铜或钙，然后用螺杆等混合并熔化混合物，使金属作为细颗粒均匀分散在树脂中，生成具有交联结构的离聚物。关于这种离聚物本身，例如美国专利 4,693,941 曾公开了含羧基的乙烯三元聚合物，在试图得到韧性的部分或完全中和后这些羧基可取二价金属盐的形式。JP-A-500348/94 报道了含不饱和羧酸的离聚物的聚酯树脂模制品，其中约 20-80% 的羧酸基团用锌、钴、镍、铝或铜 (II) 中和，该产品旨在用于同样目的。

本发明的调色剂使用已知的功能赋予剂以增加防偏移效应。为进一步改进此性能，发现加入蜡是有效的。作为极性蜡，至少一种蜡选自酰胺蜡、巴西棕榈蜡、高级脂肪酸及其酯、高级脂肪酸金属皂、部分皂化的高级脂肪酸酯以及高级脂肪醇可以用作功能赋予剂。作为非极性蜡，至少一种选自聚烯烃蜡和石蜡的蜡可以用作功能赋予剂。极性蜡可以作为非极性的聚烯烃的外部润滑剂，利用极性不同。非极性蜡作为外部润滑剂，主要由于其低分子量而使表面容易迁移，从而改

进了无偏移性能。

通过在上述的粘合剂树脂中加入着色剂、电荷控制剂、功能赋予剂，如果需要，还可加入其它添加剂，使用已知的方法如挤压、捏合、研磨和分级得到本发明的用于静电图象显影的调色剂。还可加有流动剂和润滑剂。

着色剂可以是已知的，如碳黑、重氮黄、酞菁蓝、喹吖啶酮、胭脂红 6B、单偶氮红或花。

电荷控制剂可以是已知的，如尼格染料、脂肪酸改性的尼格染料、金属化的尼格染料、金属化的脂肪酸改性的尼格染料、3,5-二叔丁基水杨酸的铬配合物、季铵盐、三苯基甲烷染料和偶氮铬配合物。

在本发明的调色剂中还可进一步加有流动剂，如胶态硅石、氧化铝或氧化钛，以及包括脂肪酸金属盐如硬脂酸钡、硬脂酸钙或月桂酸钡的润滑剂。

本发明的调色剂可以用作单组分磁性调色剂、干的单组分非磁性调色剂、干的双组分调色剂、干的聚合的调色剂、无水液体调色剂或液体调色剂。本发明可以用于复印机、打印机、传真机和电子照相高速印刷机。本发明还可用作彩色复印机、彩色激光复印机和彩色激光印刷机的全色调色剂。

#### 实施例

参考实施例和对比实施例将更详细地讨论本发明。

用于本发明的环状结构的聚烯烃树脂的物理性质用下面的方法测定：

#### GPC 测定分子量的条件

分子量转化法：

使用标准聚乙烯。

所用的柱： JORDI-SAEULE 500×10 LINEAR

移动相： 1,2-二氯苯 (135℃)

(流速 0.5 毫升/分钟)

检测器： 差示折射计

## 特性粘度的测定方法:

1.0 克的树脂均匀溶解在 100 毫升十氯化萘中时于 135℃ 的特性粘度

### <调色剂的制法 1>

#### 干的非磁性单组分系统和干的双组分系统:

将 1%重量的电荷控制剂 (Copy Charge NX, Hoechst AG)、4%重量的酰胺蜡 (BNT, Nippon Seika)、0.5%重量的气溶胶硅石 (HDK-H2000, Wacker Chemie)、5%重量的品红颜料(Permanent Rubin F6B, Hoechst AG)作为着色剂和 89.5%重量的粘合剂树脂混合, 在 130℃用双辊熔融捏合。然后, 将混合物冷却固化, 粗粉碎, 随后用喷射磨将颗粒细粉碎。将得到的细颗粒分级, 选择平均粒径约 10 微米的粒子, 从而制备调色剂。

### <调色剂制法 2>

#### 干的磁性单组分系统:

将 40%重量的磁粉 (BL100, Titanium Industry)、1%重量的电荷控制剂 (Copy Charge NX, Hoechst AG)、4%重量的蜡 (BNT, Nippon Seika)、0.5%重量的气溶胶硅石 (HDK-H2000, Wacker Chemie)、2.0%重量的碳酸钙 (Shiraishi Calcium) 作为填充剂颜料和结构粘度改进剂以及 52.5%重量的粘合剂树脂混合, 并在 150℃用双辊熔融捏合。然后将混合物冷却到凝固, 并粗磨, 然后用喷射磨将颗粒细粉碎。将得到的细颗粒分级, 选择平均粒径约 10 微米的粒子, 从而制备调色剂。

### <调色剂制法 3>

#### 干的聚合的系统:

将 1%重量的电荷控制剂 (Copy Charge NX, Hoechst AG)、4%重量的蜡 (BNT, Nippon Seika)、0.5%重量的气溶胶硅石 (HDK-H2000, Wacker Chemie) 和 5%重量的品红颜料 (Permanent Rubin F6B, Hoechst AG) 作为着色剂机械分散和混合于在粘合剂聚合时相当于 89.5%重量的粘合剂树脂的单体成分中。将混合物进行界面聚合生

成平均粒径约 10 微米的粒子，从而制备调色剂。

〈调色剂制法 4〉

干的液体系统：

40%重量用干聚合的系统配方得到的调色剂同 60%重量的电解溶液 (Isopar H, Exxon) 混合，用砂磨机捏合制备调色剂。

〈调色剂制法 5〉

液体调色剂：

40%重量的由 1 重量份碳黑 (MA-7, Mitsubishi Chemical Corp.) 作着色剂、0.5 重量份的电荷控制剂 (Reflex Blue R51, Hoechst AG) 和 98.5 重量份的粘合剂树脂组成的混合物同 60%重量的电解溶液 (Isopar H, Exxon) 混合。用砂磨机中捏合混合物制备调色剂。

表 1

实施例或对比 实施例号	调色剂制法			粘合剂树脂配方		
	样品号	%重量	样品	品号	%重量	
实施例 1	1 和 3	1	89.5	-	-	-
实施例 2	1 和 3	1	60	2	29.5	29.5
实施例 3	1 和 3	1	60	7	29.5	29.5
实施例 4	1 和 3	3	89.5	-	-	-
实施例 5	1 和 3	3	60	7	29.5	29.5
实施例 6	1 和 3	5	89.5	-	-	-
实施例 7	1 和 3	5	60	7	29.5	29.5
实施例 8	1 和 3	1	60	2	14.5	14.5
实施例 9	2	1	52.5	-	-	-
实施例 10	2	1	30	2	22.5	22.5
实施例 11	2	1	30	7	22.5	22.5
实施例 12	2	1	30	8	22.5	22.5
实施例 13	2	3	52.5	-	-	-
实施例 14	2	3	30	7	22.5	22.5
实施例 15	2	3	30	8	22.5	22.5
实施例 16	2	5	52.5	-	-	-
实施例 17	2	5	30	7	22.5	22.5
实施例 18	2	5	30	8	22.5	22.5
实施例 19	2	1	30	2	11	11
	2		9	9	11.5	11.5

表 1 (续)

实施例或对比 实例例号	调色剂制法		粘合剂树脂配方			品 号	%重量
			样品号	%重量	样 品		
实施例 20	4 和 5		1	39.4	-	-	-
实施例 21	4 和 5		1	24	2	15.4	15.4
实施例 22	4 和 5		1	24	7	15.4	15.4
实施例 23	4 和 5		1	24	8	15.4	15.4
实施例 24	4 和 5		3	39.4	-	-	-
实施例 25	4 和 5		3	24	7	15.4	15.4
实施例 26	4 和 5		3	24	8	15.4	15.4
实施例 27	4 和 5		5	39.4	-	-	-
实施例 28	4 和 5		5	24	7	15.4	15.4
实施例 29	4 和 5		5	24	8	15.4	15.4
实施例 30	4 和 5		1	24	2	7.4	8
对比例 1	1 和 3		7	89.5	-	-	-
对比例 2	1 和 3		8	89.5	-	-	-
对比例 3	2		7	52.5	-	-	-
对比例 4	2		8	52.5	-	-	-
对比例 5	4 和 5		7	39.4	-	-	-
对比例 6	4 和 5		8	39.4	-	-	-

表 2 表明本发明所用的具有环状结构的聚烯烃的基本性质。

表 2 基本性质

样品号	名称	Mw	Mn	i. v.	HDT	Mw/Mn	Tg
1	MT 845	6250	3350	0.19	<70	1.9	61
2	MT 854	66100	27700	1.39	≥70	2.4	66
3	T-745'-MO	6800	3400	<0.25	<70	2.0	78
5	T-745'-CL	12000	3900	<0.25	<70	3.5	76
7	Tafton NE 2155: 聚酯树脂, Kao Corp.						
8	MC100: 苯乙烯丙烯酸酯树脂, NIPPON CARBIDE INDUSTRIES						
9	MT849	40100	22200	0.7	>70	1.8	65
10	T-745	7000	3800	0.19	<70	1.8	68

Tg: 玻璃化转变温度

样品 1 (MT845)、样品 2 (MT854) 和样品 9 (MT849) 是各具有低粘度、高粘度和中粘度的环状结构的聚烯烃。

样品 3 (T-745'-MO): 由样品 10 (T-745)、乙烯和降冰片烯的共聚物同过氧化物和占 T-745 的 7%重量的马来酸酐反应以引入羧基而制成的。

样品 5 (T-745'-CL): 用锌将有引入的羧基的样品 3 (T-745'-MO) 的羧基约 70%中和转变为离聚物而制成。

Tafton NE 2155: Tg=65°C

MC 100: Tg=69°C, Mw=53000, Mn=23000, Mw/Mn=2.3

将由上述的调色剂制法 1、2 和 3 制得的调色剂各放在市购的电子照相复印机 (PC100, Canon Inc.) 并进行操作试验。然后, 将用调色剂制法 4 和 5 制得的调色剂各放在市购的电子照相复印机 (FT400i, Ricoh Co., Ltd.) 中进行操作试验。结果示于表 3。

表 3

	定影能力 10 桡具/分钟	图像质量		透光率 624 nm	抗失真调 色树脂层	无偏移性质
		细线分辨率	灰度			
实施例 1	○	○	○	○	○	△
实施例 2	○	○	○	○	○	○
实施例 3	○	△	△	△	△	△
实施例 4	○	○	○	○	○	△
实施例 5	○	○	○	○	○	△
实施例 6	○	○	○	○	○	○
实施例 7	○	△	△	△	△	○
实施例 8	○	○	○	○	○	◎
实施例 9	○	○	○	-	○	△
实施例 10	○	○	○	-	○	○
实施例 11	○	○	○	-	△	△
实施例 12	○	○	○	-	△	△
实施例 13	○	○	○	-	○	△
实施例 14	○	○	○	-	○	△
实施例 15	○	○	○	-	○	△
实施例 16	○	○	○	-	○	○
实施例 17	○	○	○	-	△	○
实施例 18	○	○	○	-	△	○
实施例 19	○	○	○	-	○	○
实施例 20	○	○	○	-	○	△

表 3 (续)

	定影能力 10样见/分钟	图像锐度	细线分辨力	亮度	透光率 624 nm	抗失效应 色相效应	无偏移性质
实施例 21	○	○	○	○	-	○	○
实施例 22	○	○	○	○	-	-	△
实施例 23	○	○	○	○	-	-	△
实施例 24	○	○	○	○	-	-	△
实施例 25	○	○	○	○	-	-	△
实施例 26	○	○	○	○	-	-	△
实施例 27	○	○	○	○	-	-	△
实施例 28	○	○	○	○	-	-	△
实施例 29	○	○	○	○	-	-	○
实施例 30	○	○	○	○	○	○	○
对比例 1	×	△	△	○	×	×	×
对比例 2	×	×	×	×	×	×	×
对比例 3	×	○	○	○	-	×	×
对比例 4	×	○	○	○	-	×	×
对比例 5	×	○	○	○	-	×	×
对比例 6	×	○	○	○	-	×	×

在实施例 1-8 和 20-30 以及对比实施例 1、2、5、和 6 中，使用两种调色剂制法。但是，调色剂配方和树脂结构是共同的。所以，评试项目的结果是相同的。

### 评试方法和评试标准

#### 1) 定影能力

将用各个配方制备的调色剂各用于在 10 拷贝/分钟的拷贝速率和定影温度 110-140°C 下拷贝在再循环纸上，每一拷贝周期固定温度升高 10°C。将得到的拷贝样品用 Southerland 的磨耗试验机用橡皮擦 10 次。试验时的负荷是 40 克/厘米<sup>2</sup>。用 Macbeth 反射光密度计测定试验的样品的印刷密度。当在各个温度的测量值即使有一个低于 65%，则以符号 × 表示。当在各个温度的测量值为 65% 或更高但低于 75% 时，则以符号 △ 表示。当在各个温度的测量值为 75% 或更高但低于 85% 时，则以符号 ○ 表示。当在各个温度的测量值为 85% 或更高时，则以符号 ◎ 表示。

#### 2) 图象锐度

将用各个配方制备的调色剂各用于拷贝在再循环纸上。试验的样品与 Data Quest 的样品图象进行对比分析。拷贝图象的细线分辨能力和灰度用于评试的基础，细线分辨能力为 200 点/英寸或更低的为 ×，细线分辨能力 201-300 点/英寸为 △，细线分辨能力 301 点/英寸或更高的为 ○。在灰度的每步，拷贝图象与样品图象的反射密度的比值当低于 65% 时，评为 ×，当为 65% 或更高而低于 75% 时，评为 △，当为 75% 或更高时，评为 ○。

#### 3) 透光率

将用实施例和对比实施例配方制造的品红着色的调色剂各用于制造 100 微米厚的板形样品。用在 624 纳米具有峰的滤光片测定每一板形样品的透光率。在 624 纳米的透光率低于 8% 时评为 ×，当 8% 或更高但低于 11% 时为 △，当 11% 或更高时为 ○。

#### 4) 抗失效调色剂效应

将在每一实施例和对比实施例中叙述的调色剂和 Powdertech 的

铁酸盐载体以预定量放入显影剂箱中。将混合物搅拌和摩擦电处理 1 周后，称重 5 克的调色剂沉积的载体。将调色剂沉积的载体放入皂水中以除去静电粘合于表面的调色剂。用磁铁只将载体磁粉取出。将磁粉浸于丙酮中以溶解和除去熔融到表面的用过的调色剂。浸入后与浸入前重量的变化当低于 0.2% 时评为○，当 0.2 或更高但低于 0.5% 时评为△，当 0.5% 或更高时评为×。

#### 5) 无偏移性质

将用各个配方制备的调色剂各用于在 10 拷贝/分钟的拷贝速率和定影温度 90-180℃ 下拷贝在再循环纸上，每一拷贝周期定影温度升高 10℃。用 Macbeth 反射光密度计测定得到的样品的非图象区的印刷密度。印刷密度 0.2 或更低（纸的印刷密度=0.15）表示无偏移态。在无偏移态的上限温度和下限温度之差当为 0℃ 时评为×，当为 1-20℃ 时评为△，当为 21-40℃ 时评为○，当高于 40℃ 时评为○。